

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-129404

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/08

C08J 7/00

C08J 7/04

(21)Application number : 09-298700

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 30.10.1997

(72)Inventor : OMURA HIROSHI
HIGUCHI YOSHIKI
OKUO MASAMI
HARADA EIJI
SUYAMA SHUJI

(54) ANTICLOUDING COAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anticlouding coat which maintains superb anticlouding performance for a long time, and shows high transparency and a practical coat strength and further, is highly adhesive with a base material to which anticlouding properties are imparted.

SOLUTION: A hydrophilic polymer is coated on a layer of the segment 1 of a hydrophobic polymer with a photopolymerization initiating group formed on a base material such glass. Then the coat is irradiated with an active energy to form a hydrophilic polymer segment layer 11 as the anticlouding coat. This hydrophilic polymer segment layer 11 is bonded to the hydrophobic polymer segment layer 1 through a photopolmerization initiating group piece. To enhance the adhesion with glass, a silane coupling agent is blended with the hydrophobic polymer. Further, to increase the hardness of the anticlouding coat, a radical polymerizable monomer or an inorganic fine particle is blended.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-129404

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 27/08		B 3 2 B 27/08
C 0 8 J 7/00	3 0 2	C 0 8 J 7/00 3 0 2
7/04		7/04 S

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-298700	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月30日	(72) 発明者	大村 博 愛知県知多郡武豊町六貫山5-3-1
		(72) 発明者	樋口 慶樹 愛知県半田市住吉町3丁目113番地
		(72) 発明者	奥尾 雅巳 愛知県知多郡美浜町大字布土字梅之木48番地 地の18
		(72) 発明者	原田 英治 愛知県知多郡武豊町字西門8番地
		(74) 代理人	弁理士 恩田 博宣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防曇膜

(57) 【要約】

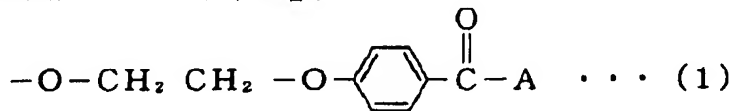
【課題】 優れた防曇性能を長期間にわたって維持でき、透明性が良く、しかも実用的な塗膜強度を有し、かつ防曇性を付与しようとする基材との密着性が良好である防曇膜を提供する。

【解決手段】 防曇膜は、ガラス等の基材上に形成された光重合開始基を有する疎水性重合体のセグメント

(I) の層上に、親水性重合体を塗布して活性エネルギー線を照射することにより親水性重合体セグメント (I) の層が形成されている。この親水性重合体セグメント (II) の層は、光重合開始基断片を介して疎水性重合体セグメント (I) の層に結合されている。ガラスに対する密着性を向上させるために、疎水性重合体にシランカップリング剤が配合される。防曇膜の硬度を高めるために、ラジカル重合性単量体又は無機微粒子が配合される。

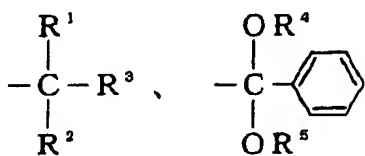
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に形成された光重合開始基を有する疎水性重合体のセグメント (I) の層上に、親水性重合体を接触させて活性エネルギー線を照射することによって親水性重合体セグメント (II) の層を形成してなる防曇膜であって、
前記疎水性重合体セグメント (I) の層上に、光重合開始基断片を介して親水性重合体セグメント (II) の層が



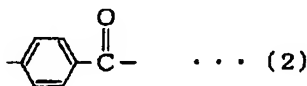
(式中、A は

【化 2】



を表し、 R^1 、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基又は R^1 、 R^2 間の炭素により形成される炭素数 5～7 のシクロアルキル基、 R^3 は水酸基又はアミノ基、 R^4 、 R^5 は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。) 20

【化 3】



【請求項 3】 前記親水性重合体下記に示す親水性基を含む重合体である請求項 1 又は請求項 2 に記載の防曇膜。

親水性基：カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び 4 級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基。

【請求項 4】 前記の光重合開始基を有する疎水性重合体セグメント (I) の層は、光重合開始基を有する疎水性重合体を含有する組成物 (a) を基材上に塗布することによって形成したものである請求項 1～3 のいずれかに記載の防曇膜。

【請求項 5】 前記組成物 (a) は、さらにシランカップリング剤を含有するものである請求項 4 に記載の防曇膜。

【請求項 6】 前記組成物 (a) は、さらにラジカル重合性単量体及び無機微粒子の少なくとも 1 種を含有するものである請求項 4 又は請求項 5 に記載の防曇膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、例えばガラスや合成樹脂成形材料、フィルムのような透明な材料よりなる 50

疎水性重合体セグメント (I) に結合している重合体より構成されている防曇膜。

【請求項 2】 前記光重合開始基を有する疎水性重合体中の光重合開始基が下記式 (1) に示す基を含むとともに、光重合開始基断片が下記式 (2) に示す基を含む請求項 1 に記載の防曇膜。

【化 1】

レンズ、鏡などの基材表面の結露による曇りや水滴の付着を防止することができる防曇膜に関するものである。さらに詳細には、基材に対して効果的に防曇性能を付与でき、かつその性能を長期間にわたって持続することができる防曇膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、透明な基材は、露点以下の温度になると表面に結露を生じて透明度が低下する。このような透明基材の曇りを防止する方法として、従来から幾つかの提案がなされている。

【0003】 例えば、界面活性剤、親水性重合体などの親水性物質を基材表面に塗布する方法、界面活性剤を含有する塗膜を基材表面に形成する方法、親水性フィルムを基材にラミネートする方法 (特開昭 62-18253 号公報)、親水性の硬化性樹脂を基材に塗布して硬化させる方法 (特開昭 63-251401 号公報) などがある。また、特公昭 56-5416 号公報には、三重項増感剤を含有する親水性組成物に光照射して基材表面を親水化処理する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、防曇性が付与された各種基材は、防曇膜に水が接触するような条件下で使用される場合が多いことから、界面活性剤や親水性ポリマーを基材表面に塗布する方法では防曇膜が水に溶解して基材表面から流れ落ち、防曇持続性に欠けるといった問題があった。

【0005】 また、親水性樹脂の硬化物や親水性フィルムを防曇膜として使用する方法では、吸湿により塗膜の硬度が低下して傷が付いたり、塗膜が剥離したりして耐久性に劣るという問題があった。しかも、防曇膜が吸湿により白化するという問題があった。

【0006】 加えて、前記の特公昭 56-5416 号公報に基づく方法では、防曇持続性はあるが、光開始剤が基材から水素を引き抜いて重合を開始させるという機構のため、十分に重合が進行せず、防曇性能そのものが満足出来ないという問題があった。さらに、使用可能な基材に制限を受ける場合があった。

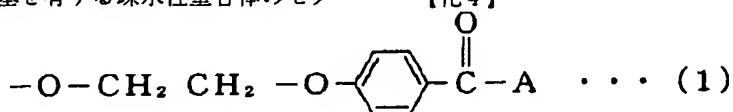
【0007】 この発明は、上記のような従来技術に存在

する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、優れた防曇性能を長期間にわたって維持でき、透明性が良く、しかも実用的な塗膜強度を有し、かつ防曇性を付与しようとする基材との密着性が良好である防曇膜を提供することにある。その他の目的とするところは、使用可能な基材に制限を受けるおそれを防止できるとともに、容易に得られる防曇膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記のような目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究した結果、この発明を完成した。

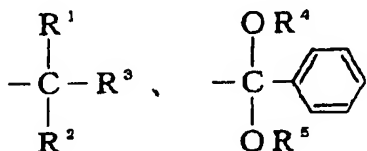
【0009】すなわち、第1の発明の防曇膜は、基材上に形成された光重合開始基を有する疎水性重合体のセグ



(式中、Aは

【0012】

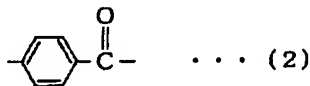
【化5】



を表し、 R^1 、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基又は R^1 、 R^2 間の炭素により形成される炭素数5～7のシクロアルキル基、 R^3 は水酸基又はアミノ基、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

【0013】

【化6】



第3の発明の防曇膜は、第1又は第2の発明において、前記親水性重合体が下記に示す親水性基を含む重合体である。

【0014】親水性基：カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び4級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基。

【0015】第4の発明の防曇膜は、第1～3のいずれかの発明において、前記の光重合開始基を有する疎水性重合体セグメント(I)の層は、光重合開始基を有する疎水性重合体を含有する組成物(a)を基材上に塗布することによって形成したものである。

【0016】第5の発明の防曇膜は、第4の発明において、前記組成物(a)は、さらにシランカップリング剤

メント(I)の層上に、親水性重合体を接触させて活性エネルギー線を照射することによって親水性重合体セグメント(II)の層を形成してなる防曇膜であって、前記疎水性重合体セグメント(I)の層上に、光重合開始基断片を介して親水性重合体セグメント(II)の層が疎水性重合体セグメント(I)に結合している重合体より構成されているものである。

【0010】第2の発明の防曇膜は、第1の発明において、前記光重合開始基を有する疎水性重合体中の光重合開始基が下記式(1)に示す基を含むとともに、光重合開始基断片が下記式(2)に示す基を含む請求項1に記載の防曇膜。

【0011】

【化4】

を含有するものである。第6の発明の防曇膜は、第4又は第5の発明において、前記組成物(a)は、さらにラジカル重合性単量体及び無機微粒子の少なくとも1種を含有するものである。

【0017】

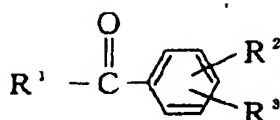
【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。防曇膜は、その構造に特徴を有し、基材上に形成された疎水性重合体セグメント(I)の層と、その上に形成された親水性重合体セグメント(II)の層が光重合開始基断片を介して化学的に結合されて構成されている。さらに具体的には、防曇膜は、疎水性重合体セグメント(I)の層上に、親水性重合体セグメント(II)の層が光重合開始基断片を介して結合した2層系の共重合体である。

【0018】なお、疎水性重合体と親水性重合体は、それぞれ疎水性重合体セグメント(I)又は親水性重合体セグメント(II)として互いに結合しない単独重合体などを含有していてもよい。すなわち、疎水性重合体と親水性重合体の反応率が低い場合であっても所期の目的を達成できればよい。ちなみに、疎水性重合体はその膜厚が薄いほど反応率が高く、親水性重合体は単独重合体を除去することにより疎水性重合体との結合の割合が高くなる。

【0019】疎水性重合体セグメント(I)とは、光重合開始基を有する疎水性重合体において、この光重合開始基が開裂した構造を有する重合体である。ここで、光重合開始基とは、下記の化学式で示される光重合開始剤に活性エネルギー線を照射してラジカルを発生させる基である。

【0020】

【化7】



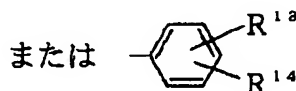
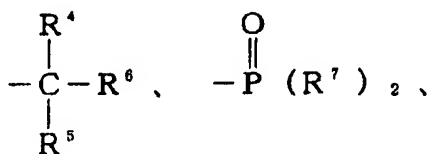
但し、 R^1 、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基又は R^1 、 R^2 間の炭素により形成される炭素数 5～7 のシクロアルキル基、 R^3 は水酸基又はアミノ基である。

【0021】光重合開始基を重合体分子中に導入する方法としては、大別すると、

(1) 直接光重合開始基を有する単量体を重合して導入する方法。

(2) はじめに光重合開始基を含まない重合体を合成し、得られた重合体分子中に光重合開始基を導入する方法。

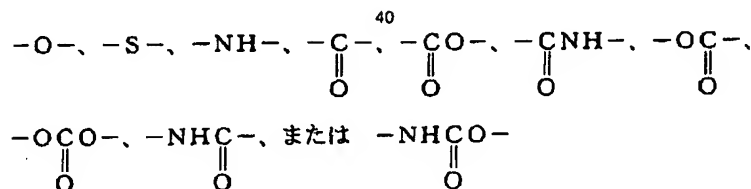
の 2 つがあるが、合成的な容易さから (1) が好ましい。



を表し、 R^2 は水素、 R^6 又は Z であり、 R^3 は水素又は R^{13} であり、 R^4 、 R^5 は各々独立して水素、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、フェニル基、又は R^4 、 R^5 とその間の炭素により形成される炭素数 5～7 のシクロアルキル基であり、 R^6 は $\text{O}-\text{R}^{15}$ 、 $\text{S}-\text{R}^{15}$ 、 $\text{N}(\text{R}^{16})_2$ 、ピペリジノ基、モルホリノ基、 SO_2 、 R^{17} 、又は Z であり、 R^7 はそれぞれハロゲン、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のアルコキシ基により置換されていてもよい、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、ベンゾイル基であり、 R^8 、 R^9 は水素、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基又は Z であり、 R^{10} は水素又は Z であり、 R^{11} は炭素数 1～3 のアルキル基又はフェニル基であり、 R^{12} はアルキル基、アシル基又は Z を表し、 R^{13} は水素、

【0024】

【化 9】

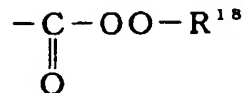
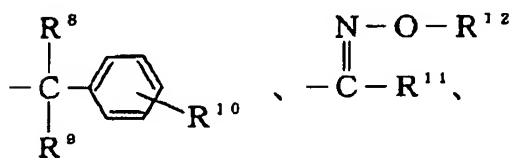


であり、X、Y は無置換又は水酸基が置換した炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、p、q は 0 又は 1～10 の整数であり、W は、

【0022】(1)の方法における、光重合開始基を有する単量体とは、光重合開始基と、重合性不飽和二重結合を 1 分子中にそれぞれ 1 個以上有するものをいう。光重合開始基を有する単量体を具体的に示すと、S-(メタ)アクリロイル-O-メチルキサンテート、S-(メタ)アクリロイル-O-エチルキサンテート、S-(メタ)アクリロイル-O-プロピルキサンテートなどのキサンテート類、2, 2'-アゾビス[2-(アクリロイルオキシメチル)プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス[2-(メタクリロイルオキシメチル)プロピオニトリル]などのアゾ化合物、及び、前述の化学式化 7 で示されるケトン化合物などが例示される。【式中、 R^1 は

【0023】

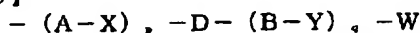
【化 8】



又は、 R^3 と一緒になってオルト位についた $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ であり、 R^{14} は水素、Z 又は R^{13} であり、 R^{15} は水素、炭素数 1～6 のアルキル基又は Z であり、 R^{16} 、 R^{17} は水素又は炭素数 1～6 のアルキル基であり、 R^{18} は炭素数 4～10 の三級アルキル又はアラルキル基を表す。Z は、

【0025】

【化 10】



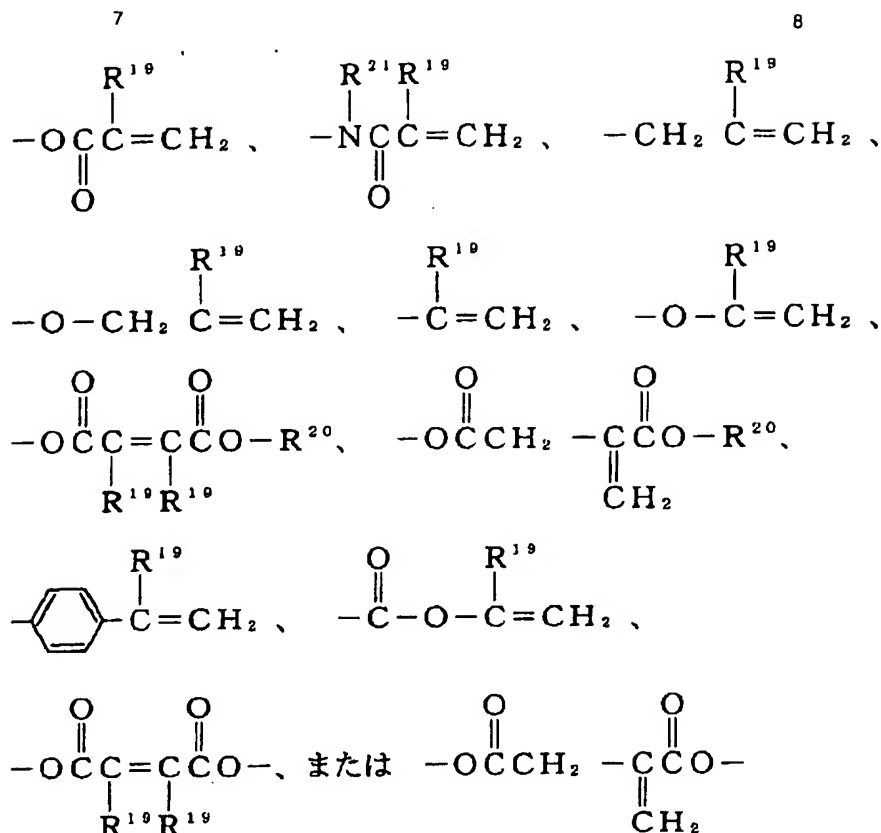
を表し、A、B、D は各々独立して、単結合、

【0026】

【化 11】

【0027】

【化 12】



を表し、 R^{19} は水素又はメチル基、 R^{20} は炭素数1～20のアルキル基、 R^{21} は水素、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～3のヒドロキシ置換アルキル基を表し、Wが二価の場合は同じ構造の基が2つ結合していることを表す。かつ、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の中にZ基が1つ以上含まれる。]

前記化学式化7で示される光重合開始基を有する単体の例を具体的に示すと、1-(4-ビニルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロベニルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-アリルオキシベンゾイル)-1-ヒドロキシシクロヘキサン、1-[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エトキシ]フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-[2-(2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニルオキシ)エトキシ]フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-アクリロイルオキシ-1-フェニル-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-アクリロイルオキシエチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-2-メチルプロパン-1-オン、メチル[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]マレート、イソプロピル[2-[4-(2-ヒドロキシ-2

-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]フマレート、ブチル[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]イタコネート、オクチル[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]メサコネート、ビス[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]フマレート、ビス[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]イタコネート、ビス[2-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-オキソプロピル)フェノキシ]エチル]メサコネート、1-[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2, 2-ジメトキシ-2-フェニルエタン-1-オン、2-[4-(2-アクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2, 2-ジメトキシ-2-フェニルエタン-1-オン、1, 2-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2, 2-ジメトキシエタン-1-オン、2, 2-ビス(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-アリル-2-イソプロピルオキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-アクリロイルオキシメチル-2-メトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-アクリロイルオキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1, 2-ジフェニル-1, 2-エタンジオン-2-O-アクリロイルオキシム、4-ビニルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、4-ビニル-4'-(t-ブチルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ビス(2-メタ

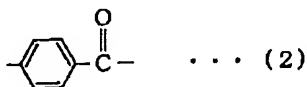
クリロイルオキシエトキシカルボニル) - 4, 4' - ビス (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4, 4' - (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシカルボニル) - 3, 3' - ビス (t-ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' - ビス (2-メタクリロイルオキシエトキシカルボニル) - 4, 4' - ビス (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4 - (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン、4 - [2 - (アクリロイルオキシ) エトキシ] ベンゾフェノン、4 - スチリルメトキシベンゾフェノン、4 - (メタ) アクリロイルオキシチオキサントンなどが挙げられる。

【0028】疎水性重合体セグメント (I) の層は、光重合開始基を有する単量体の他に、光重合開始基を有しない単量体の1種又は2種以上を併用して形成されたものであっても良い。そのような光重合開始基を有しない単量体は特に限定されず、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレートなどのアルキル (メタ) アクリレート類、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有 (メタ) アクリレート類、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類、N, N-ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類、フマル酸エステル類、グリシジル (メタ) アクリレート、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、(メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピルジン、フッ素含有単量体、ケイ素含有単量体、リン含有単量体などが挙げられる。

【0029】この光重合開始基を有しない単量体の配合量は、照射による親水性単量体の重合効率を維持するため、95重量%以下であることが好ましい。前記光重合開始基断片とは、前述した疎水性重合体に結合している光重合開始基がラジカル開裂して生じ、疎水性重合体セグメント (I) に結合している基をいう。この光重合開始基断片としては、次の式で表される基を含むものが好ましい。

【0030】

【化13】



次に、前記親水性重合体セグメント (II) とは、親水性を有する重合体より形成されるセグメントである。具体的には、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び四級アンモニウム塩基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する重合体セグメントである。ここで、親水性重合体セグメント (II) を形

成する親水性重合体とは、下記(1) ~ (15)に挙げられるように、直接、親水基を有する単量体を重合して得られる重合体、下記(16)のようにはじめに親水基を有しない単量体を重合し、しかる後にそれを親水化して得られる重合体及び下記(17)のようなセルロース系重合体が挙げられる。

(1) (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、 β - (メタ) アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネートなどの不飽和カルボン酸類からなるカルボン酸重合体。

(2) マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物などの不飽和カルボン酸無水物類からなるカルボン酸無水物重合体。

(3) ヒドロキシフェノキシエチル (メタ) アクリレート、エチレンオキサイドの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイドの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ビニルフェノール、ヒドロキシフェニルマレイミドなどのフェノール基含有単量体類からなるフェノール基含有重合体。

(4) スルホキシエチル (メタ) アクリレート、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体類からなるスルホン酸基含有重合体。

(5) モノ2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有単量体類からなるリン酸基含有重合体。

(6) N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類からなるポリ (メタ) アクリルアミド。

(7) N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートなどのアミノアルキル (メタ) アクリレート類。

(8) 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類からなるポリヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート。

(9) エチレンオキサイドの付加モル数が2~98のポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイドの付加モル数が2~98のメトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド付加モル数が2~98のフェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオ

キサイド付加モル数が 1 ~ 4 のノニルフェノールモノエトキシレート (メタ) アクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリオキシエチレンのモノ (メタ) アクリレート類からなるポリ (ポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレート)。

(10) (メタ) アクリル酸のナトリウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウム、スルホン酸ナトリウムエトキシ (メタ) アクリレート、アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸のナトリウム塩などの酸基含有単量体のアルカリ金属塩類からなるポリアルカリ金属塩。

(11) (メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレート類からなるポリ四級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレー

ト。

(12) アリルグリコール、エチレンオキサイド付加モル数が 3 ~ 32 のポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテルなどの (メタ) アリル化合物類からなるポリ (メタ) アリル化合物。

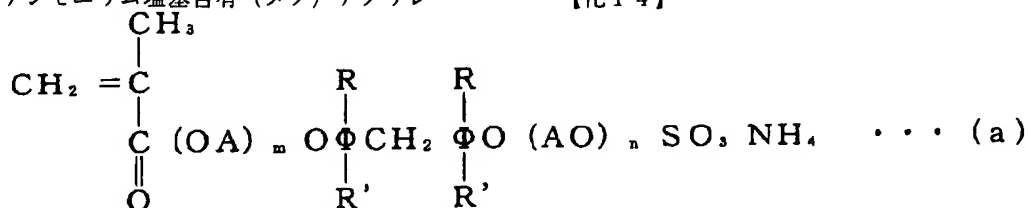
(13) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどの環状複素環含有化合物類からなる環状複素環含有重合体。

(14) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル類からなるシアン化ビニル重合体。

(15) 下記に示す化学式 (a) ~ (g) で例示される反応性乳化剤からなるビニル重合体。

【0031】

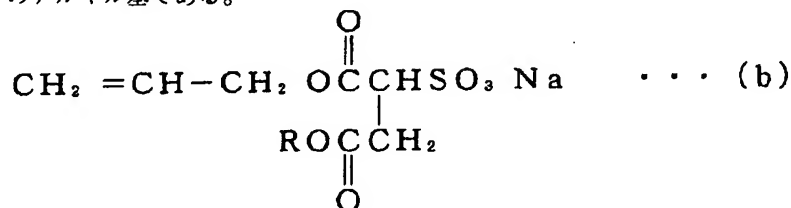
【化14】



但し、 Φ は芳香環、(OA) $_m$ (OA) $_n$ はポリオキシアルキレン基 (m、nはそれぞれ 1 ~ 20 である)、R、R' は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。

【0032】

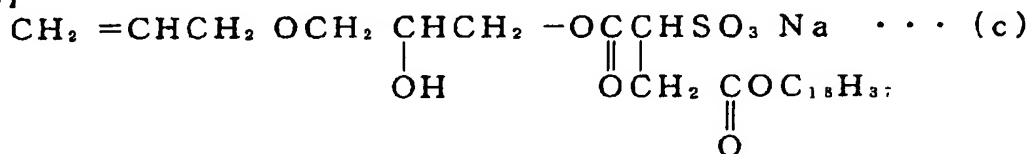
【化15】



但し、Rは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。

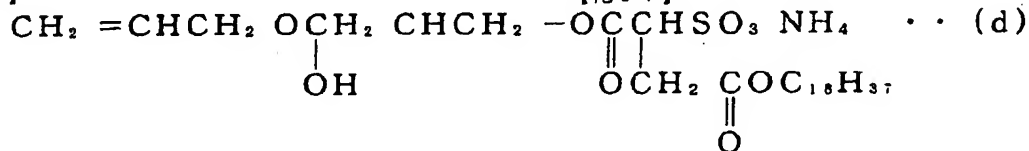
【化16】

【0033】



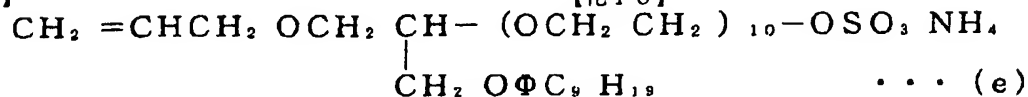
【0034】

【化17】



【0035】

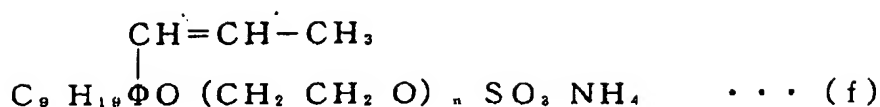
【化18】



但し、 Φ は芳香環である。

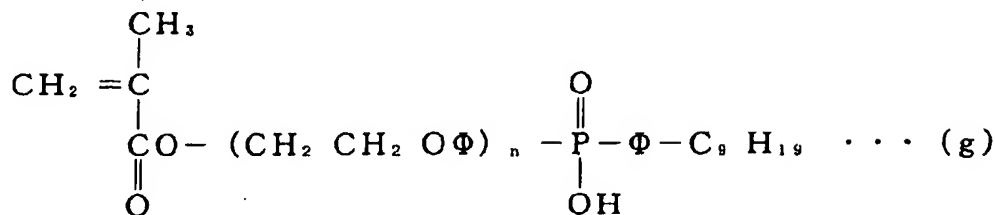
【化19】

【0036】



但し、 Φ は芳香環である。

【0037】



但し、 Φ は芳香環である。

(16) ポリ酢酸ビニルのようなポリアルカン酸ビニル類をケン化処理したポリビニルアルコール。

(17) カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、トリアセチルセルロース。

【0038】これらの中では、防曇膜の性能及びその持続性が特に良好である点で直接親水基を有する単量体を重合して得られる重合体が好ましい。そのうち、アミド基を有する重合体がさらに好ましく、具体的には、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリルモルホリン、ポリ(メタ)アクリルアミド- ϵ -トピチルスルホン酸およびその塩などが挙げられる。

【0039】次に、防曇膜の製造方法について説明する。防曇膜の製造方法は、基材上に形成された光重合開始基を有する疎水性重合体からなる層上に、親水性重合体を接触させて活性エネルギー線を照射することにより、疎水性重合体と親水性重合体との間でラジカルカップリング反応を起こさせて防曇膜を得るものである。

【0040】すなわち、疎水性重合体に結合した光重合開始基が活性エネルギー線照射によりラジカルを発生し、ここで生じた光重合開始基から解離したラジカルが上層の親水性重合体分子中から水素原子を引き抜いて、親水性重合体ラジカルを生成する。そして、この親水性重合体ラジカルと、疎水性重合体分子中の光重合開始基断片のラジカルとがカップリング反応することにより、親水性重合体セグメント(II)の層が形成される。従って、得られる防曇膜は、疎水性重合体セグメント(I)の層上に光重合開始基断片を介して結合した親水性重合体セグメント(II)の層が形成された2層構造を有することになる。

【0041】このように、防曇膜はラジカルカップリング反応に基づいて形成されることから、親水性重合体セグメント(II)の層を形成するために親水性単量体を用いられるのではなく、親水性重合体を用いられる。これにより、ラジカルカップリング反応が効果的に行われる。

【化20】

【0042】図1は、このような防曇膜の製造方法を概念的に示したものである。図1において、実線は光重合開始基を有する疎水性重合体の主鎖、-CDは光重合開始基、-C \cdot は光重合開始基が開裂した光重合開始基断片ラジカル、-C-は光重合開始基断片、点線は疎水性重合体とラジカルカップリング反応した親水性重合体の重合鎖、DHは光重合開始基の一部と水素との反応物を表す。

【0043】次に、防曇膜のさらに具体的な製造方法について説明する。まず、光重合開始基を有する疎水性重合体からなる層について説明する。この重合体からなる層は、下記の各方法で得ることができる。

(i) 光重合開始基を有する単量体の単独重合体若しくは共重合体の単独又は双方を含有する組成物〔以下、組成物(a)という〕を基材に塗布して形成する方法。

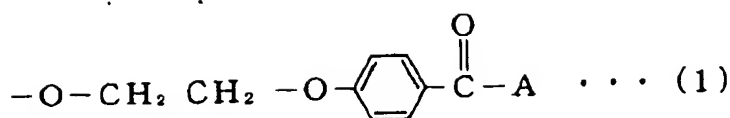
(ii) 光重合開始基を有する単量体を含有する組成物を基材上に塗布後、熱又は光により重合することによって形成する方法。

(iii) 光重合開始基を有さず、かつ官能基を有する重合体の表面に、化学反応によって光重合開始基を導入して形成する方法。具体的には、ヨーロピアン・ポリマー・ジャーナル(Eur. Polym. J.), 29巻, 63頁, 1993年、及び、ポリマー・マテリアル・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Polym. Mater. Sci. Eng.), 60巻, 1頁, 1989年などに記載の方法である。すなわち、例えば水酸基を有する基材に、アルコキシシリル基を有する光重合開始剤を反応させる方法である。

【0044】これらの方法のうち、(i)の方法が簡便であるため好ましい。塗布する際には、必要に応じて組成物(a)を溶剤で希釈して用いてもよい。光重合開始基を有する単量体は、前述したものであり、それらの中では、光重合開始効率が良いこと及び製造が容易な点から、下記式で示される光重合開始基を有する単量体が好ましい。

【0045】

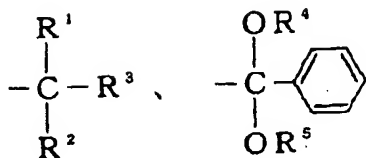
【化21】



[式中、Aは

【0046】

【化22】



を表し、 R^1 、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基又は R^1 、 R^2 とその間の炭素により形成される炭素数5～7のシクロアルキル基、 R^3 は水酸基又はアミノ基、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

光重合開始基を有する単量体として、具体的には、1-
[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-
オン、[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-(1-ヒドロキシシクロヘキシル)ケト
ン、1-[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-2-モルホリノ-2-メチルプロパ
ン-1-オン、1-[4-(2-(メタ)アクリロイル
オキシエトキシ)フェニル]-2-ジメチルアミノ-2-
メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-(2-
(メタ)アクリロイルオキシ)エトキシカルボニルオ
キシ)エトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メ
チルプロパン-1-オン、1-[4-(2-(メタ)ア
クリロイルエトキシ)フェニル]-2, 2-ジメトキシ
-2-フェニルエタン-1-オンなどが好ましい。

【0047】この光重合開始基を有する疎水性重合体
は、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合すること
によって得られる。この場合の重合体は、光重合開始基を
有する単量体の1種又は2種以上を単独で重合して、又
は前述した光重合開始基を有しない他の単量体の1種又
は2種以上と共重合して得られる。

【0048】基材がガラスの場合は、加水分解性シリル
基を有する単量体を共重合することにより密着性を向上
させることができる。加水分解性シリル基を有する単量
体を具体的に示すと、ビニルトリクロロシラン、ビニル
トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニ
ルトリアセトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリ
メトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリエト
キシシラン、3-メタクリロイルオキシメチルジメトキシ
シラン、3-メタクリロイルオキシメチルジエトキシ
シランなどが挙げられる。

【0049】光重合開始基を有する疎水性重合体中の光
重合開始基を有する単量体成分の量は5～100重量%
が好ましく、5重量%未満では光照射によるカップリン

グ反応の効率が悪くなる。

【0050】組成物(a)中には、光重合開始基を有す
る疎水性重合体の他に、未反応の光重合開始基を有する
単量体、及び通常の塗膜を形成する際に用いられる添加
剤を含有していてもよい。そのような添加剤としては、
例えば、他の単官能又は多官能単量体及びそれらの重合
体、光重合開始剤、硬化剤、紫外線吸収剤、レベリング
剤、界面活性剤や、コロイダルシリカなどの無機フィラ
ー等が挙げられる。また、基材との密着性を向上させる
ために、通常用いられるシランカップリング剤、チタネ
ートカップリング剤等を添加してもよい。

【0051】組成物(a)に、ラジカル重合性単量体や
無機微粒子を添加すると防曇膜の硬度が向上するので好
ましい。ラジカル重合性単量体は一個以上の重合性二重
結合を有する化合物であって、具体的な例としては、メ
チル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレ
ートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロ
キシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロ
ピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモ
ノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アク
リレート類、アクリルアミド、N、N-ジメチル(メ
タ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、
N、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレ
ート類、フマル酸エステル類、グリシジル(メタ)アクリ
レート、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル
類、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、スチレン、
酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジ
ン、フッ素含有単量体、ケイ素含有単量体、リン含有単
量体などの単官能単量体や、エチレングリコールジ(メ
タ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)
アクリレート、ポリプロピレンジ(メタ)アクリレ
ート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、
トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペ
ンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペ
ンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの
多価エステル類、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレ
ート、ジアリルマレート、トリアリルイソシアネート、及
びトリアリルホスフェートなどの多価ビニル化合物等の
多官能単量体、及びフマレート基、マレート基、アリル
基、(メタ)アクリレート基を有する硬化性樹脂、不飽
和ポリエステル、不飽和アクリル樹脂、及びイソシアネ
ート改質アクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオ
リゴマー、及びポリエポキシアクリルオリゴマー等の重
合性基含有オリゴマー及び重合性基含有ポリマーなどが
挙げられる。これらの中では、二個以上の重合性二重結
合を有する多官能単量体が特に好ましい。

【0052】無機微粒子は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒状物である。無機微粒子としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、フルオロカーボン微粉末、カーボンブラック、及び、酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物微粒子などが挙げられる。これらの中では、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のシリカ微粉末が好ましく、さらにメチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどの通常シランカップリング剤として用いられているシリル化合物、好ましくは3-メタクリロイルオキシトリメトキシシランなどの重合性不飽和基を有するシリル化合物により表面を変性したものが好ましい。

【0053】また、基材としてガラスを用いる場合は、シランカップリング剤を添加するのが好ましい。シランカップリング剤を具体的に示すと、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メトキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロイルオキシトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシメチルジエトキシシランなどが挙げられる。これらの中では、得られる被膜の強度や密着性の観点から、3-メタクリロイルオキシトリメトキシシランなどの重合性不飽和基を有するものが好ましい。また、シランカップリング剤の反応を促進させてガラスとの密着性を向上させるために、組成物(a)中に少量の水や酢酸、塩酸等の酸を添加してもよい。

【0054】次に、親水性重合体セグメント(II)の層について説明する。この親水性重合体セグメント(II)の層を形成するための親水性重合体は、親水性重合体単独又は他の溶剤や添加剤を含有するものである。この親水性重合体を含有する組成物中の親水性重合体の濃度は、100%でも使用できるが、親水性重合体が溶解し、かつ光重合開始基を有する疎水性重合体の層が溶解しないような溶媒で希釈することが好ましい。そのような溶媒としては特に限定されないが、水、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の極性溶媒が好ましい。また、親水性重合体中には、他の単官能及び多官能単量体や、界面活性剤、増粘剤等の添加剤を含有しているものも良い。

【0055】親水性重合体を光重合開始基を有する疎水性重合体に接触させる際に、光重合開始基を有する疎水性重合体の層が、その疎水性重合体溶液を形成する溶剤により、親水性重合体に溶解してしまうと、弊害が生じるおそれがある。すなわち、得られる防曇膜の外観が白化等により悪くなったり、表面層が親水性重合体の均一な層にならないため、防曇性能が悪くなったりするおそれがある。このため、親水性重合体溶液を形成する溶剤としては、重合体を溶解しないものが好ましい。

【0056】親水性重合体を光重合開始基を有する疎水性重合体に接触させる方法としては、光重合開始基を有する疎水性重合体からなる層の上に親水性重合体を溶剤に溶解或いは分散させて塗布してもよく、また光重合開始基を有する疎水性重合体の層を表面に有する基材を親水性重合体の溶剤溶液中に浸漬してもよい。さらに、酸素による光重合開始基を有する疎水性重合体と親水性重合体のラジカル反応の障害を防ぐために、親水性重合体の上を、活性エネルギー線を透過する材質、例えばガラス、石英、透明プラスチック製の板、フィルム等で覆ってもよい。また、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスの雰囲気下で行ってもよい。

【0057】この親水性重合体は、前述のように、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、これらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、アルキレンオキシド基、アミノ基、アミド基、シアノ基、酸無水物基及び四級アンモニウム塩基のいずれかの官能基を少なくとも1種有する重合体である。

【0058】具体的には、前述した親水性重合体が挙げられ、これらの重合体の中から適宜その1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。これらの中では、防曇膜の性能及びその持続性が特に良好である点で、直接親水基を有する単量体を重合して得られる重合体が好ましく、さらに好ましくは、アミド基を有する重合体で、具体的には、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリルモルホリン、ポリ(メタ)アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸及びその塩などが挙げられる。

【0059】防曇膜の製造方法において、活性エネルギー線を照射後に未反応の親水性重合体がある場合は、必要に応じて水などによって洗浄することが好ましい。活性エネルギー線としては、用いる光重合開始基が吸収する波長であれば特に限定はされないが、具体的には200~800nm、好ましくは、300~600nmの紫外線及び可視光線が望ましい。光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、エキシマレーザ、色素レーザ、YAGレーザ、太陽光等が挙げられる。

【0060】基材としては、ガラスやプラスチック成形材料、フィルムの様な透明又は不透明な材料が用いられる。そして、表面に防曇膜が形成された基材は、レン

ズ、鏡、プリズムなどの光学部品あるいは車輛、船舶、家屋などの窓ガラス、スキーゴーグル、水中メガネ、ヘルメットシールド、計器カバー、農園芸用フィルムなどの用途に好適に用いられる。

【0061】 以上のように、この実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 実施形態の防曇膜によれば、防曇膜は基材側の疎水性重合体セグメント (I) 上に、その疎水性重合体に光重合開始基断片により化学的に結合した親水性重合体セグメント (II) の層が形成された構造よりなっている。この膜の表面側は親水性重合体セグメント (II) で構成されており、かつこれが基材側の疎水性重合体セグメント (I) に化学的に結合している。しかも、疎水性重合体セグメント (I) は基材に良好な結合力をもって密着している。

【0062】 このため、表面の親水性膜により、水滴の付着による基材表面の曇りを防止することができ、かつ多量の水滴が基材表面に付着しても親水性膜が脱落するおそれがなく、優れた防曇性能を発揮できるとともに、その防曇性能を長期間にわたって維持することができる。

【0063】 ・ また、実施形態の防曇膜によれば、防曇膜の表面が親水性重合体セグメント (II) の均一性の良い膜であるため、薄い膜で十分に性能を発現させることができ、防曇膜の吸水量を少なくすることができる。

【0064】 このため、吸水による性能の低下が抑制され、防曇膜の膨潤によってその硬度が低下して防曇膜が傷ついたり、剥離したりするおそれを防止することができ、実用的な塗膜強度を発揮することができる。しかも、防曇膜は透明性に優れている。

・ 実施形態の防曇膜によれば、反応を開始させる機構は、光重合開始基が基材から水素を引き抜いて重合を開始させるという機構ではなく、重合体中の光重合開始基から生じたラジカルが、既に形成されている親水性重合体のラジカルとラジカルカップリング反応により反応するので、防曇性能が極めて優れており、かつその性能を長期間維持することができる。

【0065】 ・ 実施形態の防曇膜によれば、基材表面に光重合開始基を含有する疎水性重合体の層を形成し、その上に親水性重合体を塗布した後、活性エネルギー線を照射することにより、基材表面に形成される防曇膜を容易に製造することができる。

【0066】 ・ 実施形態の防曇膜によれば、光重合開始基を有する疎水性重合体セグメント (I) の層に、シランカップリング剤が含有されることにより、特にガラスに対する密着性を向上させることができる。

【0067】 ・ 実施形態の防曇膜によれば、光重合開始基を有する疎水性重合体セグメント (I) の層に、ラジカル重合性単量体、無機微粒子などを添加することにより、防曇膜の硬度を高めることができる。

【0068】 ・ 従って、実施形態の防曇膜は、特にガラスや合成樹脂のような透明材料よりなる光学部品や成形品の表面に好適に適用することができる。

【0069】

【実施例】 次に、参考例、実施例及び比較例により、この発明をさらに具体的に説明するが、この発明はこれらにより限定されるものではない。なお、各例における本文及び表中の％は重量％を表す。また、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) によりテトラヒドロフランを展開溶剤として使用して測定した値である。

【0070】 本文及び表中の略号は以下の通りである。

PI 1 : 1 - [4 - { 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) エトキシカルボニルオキシ) エトキシ | フェニル]

- 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン
PI 2 : メチル [2 - { 4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) フェノキシ | エチル] フマレート

PI 3 : ビス [2 - { 4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - オキソプロピル) フェノキシ | エチル] イタコネート

PI 4 : 1 - { 4 - (2 - メタクリロイルエトキシ) フェニル | - 2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルエタン - 1 - オン

PI 5 : 1 , 2 - ジフェニル - 1 , 2 - エタンジオン - 2 - O - アクリロイルオキシム

PI 6 : 3 , 3' - ビス (メタクリロイルオキシエトキシカルボニル) - 4 , 4' - ビス (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン

MMA : メチルメタクリレート

BMA : ブチルメタクリレート

LMA : ラウリルメタクリレート

ST : スチレン

DBF : ジブチルフマレート

GMA : グリシジルメタクリレート

NMAAm : N - メチロールアクリルアミド

MAA : メタクリル酸

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

KBM503 : 3 - トリメトキシシリルプロピルメタクリレート (信越化学工業社製「KBM-503」)

PPZ : ホスファゼン系 6 官能メタクリレート (出光石油化学社製「出光 PPZ」)

3002A : 2 官能エポキシアクリレート (共栄社化学社製「エポライト 3002A」)

PNVP : N - ビニル - 2 - ピロリドン重合体

PDMAEMA : N , N - ジメチルアミノエチルメタクリレート重合体

PDMAAm : N , N - ジメチルアクリルアミド重合体

PAAm : アクリルアミド重合体

PACMO : アクリロイルモルホリン重合体

PPE350：ポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂社製「ブレンマーPE-350」）重合体

PATBS：アクリルアミド- γ -ブチルスルホン酸（東亜合成社製「ATBS」）重合体

PQA：メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド（日本油脂社製「ブレンマーQA」）重合体

PMS2N：スルホエチルメタクリレートNa塩（日本乳化剤社製「AntoxMS-2N」）重合体

PDQ100：メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド（共栄社化学製「ライトエステルDQ-100」）重合体

PDE400：ポリエチレングリコールジメタクリレート（日本油脂社製「ブレンマーPDE400」）

MEK：メチルエチルケトン

PGM：プロピレングリコールモノメチルエーテル

THF：テトラヒドロフラン

PVA：ケン化ポリ酢酸ビニル（日本合成化学工業社製「ゴーセノールKH-17」）

OP80：ノニオン系界面活性剤（日本油脂社製「ノニオンOP-80」）

TTA：トリエチレントトラミン（味の素社製「アミキュア」）

ACS：コロイダルシリカ（日産化学社製「スノーテツ

クスO」）を3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート（信越化学工業社製「KBM-503」）で処理したアクリル変性コロイダルシリカの20%MEK溶液LPO：ラウロイルペルオキシド（日本油脂社製「パーロイルL」）

（参考例1、光重合開始基含有重合体の製造）攪拌機、温度計、パージガス導入口及び水冷コンデンサーを備えた1リットルの反応容器に、MEK 50gを仕込み、窒素ガス通気下、80℃に加熱した。その後、攪拌しながら、メチルメタクリレート90g、PI1 10g、MEK 50g、及びLPO 5gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま4時間攪拌を続け、重合を完結した。得られた溶液を石油エーテル中に注入して重合体を析出させた後、乾燥して光重合開始基含有の疎水性重合体a（表中、重合体aと略記）を得た。

【0071】疎水性重合体aの重量平均分子量（Mw）は21000であった。また、紫外線（UV）吸収スペクトルから、仕込み量と同量の光重合開始基が重合体中に導入されていることを確認した。

（参考例2～12）単量体を表1及び2の種類及び量に変える以外は参考例1と同様に重合を行い、光重合開始基含有の疎水性重合体b～l（表中、重合体b～lと略記）を得た。

【0072】

【表1】

参考例	1	2	3	4	5	6
重合体	a	b	c	d	e	f
仕 込 量 (g)	PI1	10	30	50	100	—
	PI2	—	—	—	—	30
	PI3	—	—	—	—	30
	PI4	—	—	—	—	—
	PI5	—	—	—	—	—
	MMA	90	40	40	—	—
	BMA	—	20	10	—	—
	LMA	—	10	—	—	—
	ST	—	—	—	—	—
	DBF	—	—	—	70	70
	HEMA	—	—	—	—	—
	MAA	—	—	—	—	—
	DMAEMA	—	—	—	—	—
	GMA	—	—	—	—	—
	KBM503	—	—	—	—	—
Mw ($\times 10^{-3}$)	21	28	34	52	20	28

【0073】

【表2】

参考例	7	8	9	10	11	12
重合体	g	h	i	j	k	l
仕 込 量 (g)	PI 1	—	10	30	30	30
	PI 2	—	—	—	—	—
	PI 3	—	—	—	—	—
	PI 4	50	—	—	—	—
	PI 5	—	50	—	—	—
	MMA	20	40	50	20	50
	BMA	—	—	—	20	—
	LMA	30	—	—	—	—
	ST	—	—	—	10	—
	DBF	—	—	—	—	—
	HEM	—	—	10	—	—
	MAA	—	—	10	—	—
	DMAEMA	—	—	—	20	—
	GMA	—	—	—	—	20
	KBM503	—	—	—	—	20
Mw ($\times 10^{-3}$)		18	22	25	27	31
				22		

(実施例 1、塗膜の製造) 塗布液 (イ) として参考例 1 で得た重合体 a の 20% MEK 溶液を用い、10 cm × 10 cm、厚さ 2 mm のアクリル板に、乾燥膜厚が 5 μ m になるようにバーコーターを用いて塗布し、60℃で 10 分間乾燥した。得られた塗膜上に親水性重合溶液 (ロ) として 20% PATBS 水溶液を塗布した後、1 kW 高圧水銀灯により 1 分間光照射した。このときの光照射量は 5 J/cm² であった。光照射後、水洗、乾燥することにより、無色透明な防曇膜を得た。

【0074】次に、得られた防曇膜について下記に示す評価方法により物性を評価した。

(1) グラフト膜厚

グラフト重合前後の厚さをデジタル膜厚計 (Sheen Instruments 社製) で測定し、増加量をグラフト膜厚 (μ m) として表した。

(2) 塗膜硬度

JIS K-5400 に準じた鉛筆引っかかり試験を行い、塗膜硬度を鉛筆の硬さで表した。

(3) 密着性

JIS K-5400 の基盤目テープ法に準じて、塗膜をカッターナイフで縦横方向に切断して基材に達するような 100 個のクロスカット (切断片) を作り、セロハン粘着テープ [ニチバン (株) 製] を貼り付けた。そして、接着面と垂直方向に剥離し、剥がれずに残ったクロスカットの数を次のような記号で表した。

【0075】○: 100/100、△: 80/100 以上、×: 80/100 未満

(4) 防曇性

(a) 呼気試験

20℃、相対湿度 50% の恒温室内で塗膜に息を吹きかけ、曇りの状態を目視によって次の基準にて判定した。

【0076】○: 全く曇らない、△: やや曇りが見られる、×: 全面が曇る

(b) 蒸気試験

60℃の恒温水槽上の水面から 1 cm の位置に試験板を固定し、10 分後の曇りの状態を目視によって次の基準にて判定した。

【0077】◎: 水滴が全くない、○: 直径 5 mm 以下の水滴がない、△: 直径 5 mm 以下の水滴が部分的にある、×: 全面に 5 mm 以下の水滴がある

(5) 持続性

試験板を水中に 1 カ月間浸漬した後、乾燥し、上記の呼気試験、蒸気試験及び下記の塗膜外観試験を行った。

(6) 塗膜外観試験 (ヘイズ値)

直読式ヘイズメータ (東洋精機製作所製) にてヘイズ値を測定した。なお、この値は一般的には 1.0 以下が良く、1.0 を越えると外観不良と判定される。

(実施例 2 ~ 10) 塗布液 (イ) として表 3 に記載したものをを用いる以外は、実施例 1 に記載した方法で防曇膜を作り、実施例 1 と同様に物性を評価した。その評価結果を表 5 に示した。なお、基板は実施例 5、8 及び 10 ではガラス板を使用した。

(実施例 11 ~ 20) 親水性重合体溶液 (ロ) として表 4 に記載したものをを用いる以外は、実施例 1 に記載した

方法で防曇膜を作り、実施例 1 と同様に物性を評価した。その評価結果を表 6 に示した。

【0078】

【表 3】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
塗布液の組成 (%)	a	40	—	10	—	—	—	15	—	—
	b	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	c	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	40	—	—	—	—	—
	e	—	—	—	—	40	—	—	—	—
	f	—	—	—	—	20	—	—	—	—
	g	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	h	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	i	—	—	—	—	—	—	—	40	—
	j	—	—	—	—	—	—	—	—	30
	3002A	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	PPZ	—	20	—	—	10	10	—	—	—
	TTA	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	ACS	—	—	50	—	—	50	10	—	10
	KBM503	—	—	—	—	10	—	5	5	10
	OP80	—	—	—	2	—	10	—	5	—
	MEK	60	40	20	—	40	20	40	30	50
	PGM	—	—	—	43	—	40	—	20	—

【0079】

【表 4】

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
親水性重合体溶液の組成 (%)	PATBS	40	—	—	—	—	—	—	—	—
	PAAm	—	20	—	—	—	—	—	—	—
	PACMO	—	—	20	—	—	—	—	—	—
	PDMAEMA	—	—	—	50	—	—	—	—	—
	PPE350	—	—	—	—	20	—	—	—	—
	PQA	—	—	—	—	—	20	—	—	—
	PMS2N	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	PDQ100	—	—	—	—	—	—	20	—	—
	PMAA	—	—	—	—	—	—	—	20	—
	PDMAAm	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	PDE400	5	—	—	—	—	20	—	—	—
	PVA	5	5	4	—	—	—	—	5	—
	OP80	1	—	1	—	—	5	—	2	—
	水	49	75	75	25	50	75	30	80	73
	メタノール	—	—	—	25	30	—	—	—	—

【0080】

【表 5】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
乾燥膜厚 (μm)	15	12	10	18	12	14	18	10	4	5
硬度	H	H	1H	HB	2H	H	H	2H	3H	4H
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防曇性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
持続性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	ハズレ値	0.8	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.9

【0081】

【表6】

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
乾燥膜厚 (μm)	20	15	11	5	7	13	8	10	5	12
硬度	HB	H	2H	2H	2H	H	2H	2H	2H	H
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防曇性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	△	◎
耐水性	呼気	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	△	◎
	ハズレ値	0.9	0.6	0.5	0.6	0.3	0.4	0.6	0.8	0.3

(実施例21) 重合体k 20g、TTA 5g、PGM 30gの混合物を、ポリカーボネート板に乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 120°C で1時間加熱した。次いで、20%PAAm水溶液を塗布後、実施例1と同様に光照射、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表7に示した。

(実施例22) 重合体l 20g、MEK 20gの混合物を、ガラス板に乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、 80°C で30分加熱した。次いで、20%PATBS水溶液を塗布後、実施例1と同様に光照射、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。評価結果を表7に示した。

(実施例23) 重合体a 20g、MEK 20gの混合物を、PETフィルム(帝人杜製「テトロンHP7」、膜厚 $100\mu\text{m}$)に乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、 80°C で30分加熱した。次いで、20%PACMO水溶液を塗布後、実施例1と同様に光照射、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表7に示した。

(実施例24) PI6 10g、PPZ 10g、3002A 5g、MEK 25gの混合物を、アクリル板に乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 60°C で10分乾燥後、1kW高圧水銀灯により5秒間光照射した。次いで、20%PATBS水溶液を塗布後、実施例1と

同様に光照射、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表7に示した。

(実施例25) 重合体b 20g、MEK 20gの混合物を、アクリル板に乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 60°C で10分乾燥した。これを、20%PATBS水溶液の中に入れ、塗布面側から1kW高圧水銀灯により1分間光照射した。光照射後、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表7に示した。

(実施例26) 重合体a 20g、MEK 20gの混合物を、アクリル板に乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 60°C で10分乾燥した。次いで、20%PAAm水溶液を塗布し、その上にガラス板を直接置いた後、実施例1と同様に光照射、水洗、乾燥し、実施例1と同様に物性を評価した。評価結果を表7に示した。

【0082】

【表7】

30

40

50

実施例	21	22	23	24	25	26
ラフト膜厚 (μm)	10	7	16	12	8	10
硬度	2H	2H	H	H	2H	H
密着性	○	○	○	○	○	○
防曇性	呼吸	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	○	◎	◎	◎
耐水性	呼吸	○	○	○	○	○
	蒸気	◎	○	◎	◎	◎
	ヘイズ値	0.7	0.5	0.9	0.7	0.5

(比較例1) アクリル板に界面活性剤OP80を塗布し、実施例1と同様に物性を評価した。その評価結果を表8に示した。

(比較例2) MMA/DMAAm (重量比80/20) 共重合体 20g、PDE4005g、AAm 5g、光重合開始剤(チバガイギー社製「Darocure 173」) 1g、MEK 30gの混合物をアクリル板に乾燥膜厚が5 μm になるように塗布、乾燥後、1kW高圧水銀灯で1分間光照射した。これを、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

(比較例3) MMA/HEMA (重量比65/35) 共重合体 300g、HEMA 100g、ジエチレングリコールジメタクリレート 10g、界面活性剤(花王社製「エマルゲン106」) 5g、メチルセルソルブ 300gの混合物をアクリル板に塗布し、乾燥後、電子線を照射した。これを、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

(比較例4) アセチルセルロースフィルムを水酸化ナトリウムでケン化した後、アクリル板に貼った。これについて、実施例1と同様に物性を評価した。その結果を表8に示した。

【0083】

【表8】

比較例	1	2	3	4
硬度	2H	H	2H	H
密着性	×	△	○	○
防曇性	呼吸	◎	○	△
	蒸気	○	△	◎
耐水性	呼吸	×	×	△
	蒸気	×	×	×
	ヘイズ値	0.5	5	1.2

表5～8に示したように、各実施例及び比較例の結果から次のことがわかった。すなわち、比較例1の界面活性

剤を塗布したもの及び比較例3の界面活性剤を含有する硬化物は、初期の性能は良いが、耐水性がなく、容易に性能が低下してしまう。比較例2の親水性成分を含有する共重合体を塗布、硬化したものは初期性能が不十分であり、さらに長期間にわたって水に接触すると白化してしまう。比較例4のセルロースフィルムは耐水性はあるが、防曇性能が不十分である。

【0084】これに対して、実施例1～26の防曇膜は、初期の防曇性能に優れ、かつその性能は水中に浸漬した後も持続しており、公知の防曇膜に比べて防曇性能、持続性共に優れていることは明かである。

(実施例27) 塗布液(I)として重合体aの20%M EK溶液、親水性重合体溶液(ロ)として20%PATBS水溶液を用い、実施例1に記載した方法で防曇膜を得た。得られた防曇膜の表面から約10 μm を削り取った重合体0.1gをTHFに溶解後、水とTHFを用いて、分別沈澱法(例えば、「高分子溶液」、高分子学会高分子実験学編集委員会編、共立出版)により分離したところ、水/THF=2～5(重量比)で沈澱した成分0.1gが得られた。

【0085】核磁気共鳴スペクトル分析(NMR)及び赤外線吸収スペクトル分析(IR)により、重合体aのMMA成分とATBS成分とが確認され、重合体aと親水性重合体が結合結合した重合体であることを確認した。この重合体は、NMRの7.0～8.1ppmにフェニル基の吸収、及びIRの1660 cm^{-1} に芳香族カルボニル基の吸収があり、また、重合体a単独の場合に存在する3400 cm^{-1} 付近の水酸基の吸収が消失していた。

【0086】更に、UV吸収スペクトルを測定したところ、光重合開始基の340nm以上の吸収が減少し、325nmにアルキルフェノンの極大吸収が現れた。これらのことから、得られた重合体は、光重合開始基が開裂した芳香族ケトン基を介して結合した重合体aと親水性重合体から形成された共重合体であることがわかった。

(実施例28) 実施例1で得た防曇膜をXPS[X線光電子分光分析装置ESCA-850型(島津製作所製)]で分析した。Nの吸収が7.7%(理論値7.7%)、Sの吸収が7.6%(理論値7.7%)であった。このことから、防曇膜の表面はPATBSのグラフト鎖であることがわかった。

【0087】前記実施例27及び実施例28の結果より、各実施例の防曇膜は光重合開始基断片を介して結合した親水性重合体鎖が表面を覆っていることがわかる。このため、防曇膜は防曇性能が優れ、かつ水に長期間接触しても親水性が低下することなく、性能を持続することができた。

【0088】なお、前記実施の形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

・ 前記重合体は、疎水性重合体セグメント(I)の層

上に、親水性重合体セグメント (II) が光重合開始基断片を介して結合した共重合体である請求項 1 に記載の防曇膜。

【0089】このように構成した場合、基材に対する防曇膜の密着性、防曇膜の防曇性能、その持続性、透明性、被膜強度等の性能を確実に発揮させることができる。

・ 前記疎水性重合体セグメント (I) は、光重合開始基を有する単量体と光重合開始基を有しない単量体とから形成されたものである請求項 1 に記載の防曇膜。

【0090】このように構成した場合、基材に対する防曇膜の密着性や防曇膜のその他の性能を調整して、各性能をバランス良く発揮させることができる。

・ 基材上に光重合開始基を有する疎水性重合体を含有する組成物を塗布した後、その上に親水性重合体を接触させて活性エネルギー線を照射し、基材上に形成された疎水性重合体セグメント (I) の層に光重合開始基断片を介して親水性重合体セグメント (II) の層を形成する請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の防曇膜の製造方法。

【0091】このように構成すれば、防曇性能に優れた防曇膜を容易かつ確実に製造することができる。

・ 光重合開始基を有する重合体を基材表面に塗布し、次いでその表面に親水性重合体を塗布するか、又は親水性重合体中に基材を浸漬した後、活性エネルギー線を照射する請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の防曇膜の製造方法。

【0092】このように構成すれば、簡易な操作により防曇膜を容易に製造することができる。

【0093】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような優れた効果を奏する。第 1 の発明の防曇膜によれば、基材上に疎水性重合体セグメント (I) の層が良好な結合力をもって形成され、その上に親水性重合体セグメント (II) の層が光重合開始基断片を介して化学的に結合している。従って、表面の親水性の層により、優れた防曇性能を発揮できるとともに、その防曇性能を長期間にわたって維持することができる。

【0094】さらに、防曇膜の表面は親水性重合体セグメント (II) の均一性の良い膜であるため、薄い膜で十分に性能を発現させることができ、防曇膜の吸水量を少なくすることができる。従って、吸水による性能の低下を抑制でき、防曇膜の膨潤によってその硬度が低下して防曇膜が傷ついたり、剥離したりするおそれを防止することができる。しかも、防曇膜は透明性が良く、実用的な塗膜強度を有しているとともに、基材との密着性も良好である。

10 【0095】加えて、重合開始機構は光重合開始剤が基材から水素を引き抜いて親水性単量体の重合を開始させるという機構ではなく、ラジカルカップリング反応に基づくものであることから、使用可能な基材に制限を受けるおそれを防止することができる。

【0096】このような防曇膜は、活性エネルギー線の照射により容易に形成でき、ガラスや合成樹脂のような透明材料よりなる光学部品や成形品の表面に好適に適用でき、産業上有用である。

20 【0097】第 2 の発明の防曇膜によれば、第 1 の発明の効果に加え、基材側の疎水性重合体セグメント (I) の層と、表面側の親水性重合体セグメント (II) の層とが特定の光重合開始基断片を介して結合されていることから、両層間の結合を確実にものにすることができる。

【0098】第 3 の発明の防曇膜によれば、親水性重合体として所定の親水性基を含む重合体を用いることから、防曇性、その持続性、透明性、被膜強度等の防曇性能を向上させることができる。

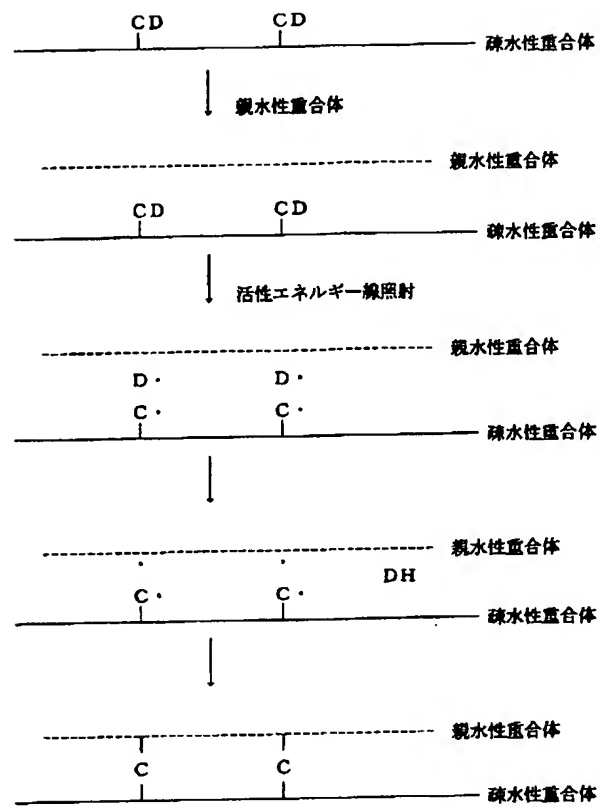
30 【0099】第 4 の発明の防曇膜によれば、防曇性能の優れた防曇膜を容易に得ることができる。第 5 の発明の防曇膜によれば、シランカップリング剤を配合することから、基材としてガラスを使用する場合にガラスに対する密着性を向上させることができる。

【0100】第 6 の発明の防曇膜によれば、ラジカル重合性単量体及び無機微粒子の少なくとも 1 種を含有することから、防曇膜の硬度を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 基材上に形成される防曇膜の製造法を概念的に示した説明図。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 須山 修治
愛知県知多郡武豊町字楠4丁目132番地